# Über die Beständigkeit der Diazoniumsalze von Ortho-Amino-Dialkylanilinen

---

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

**Karl Heinz Seemann**
aus Breslau

Breslau 1939

Dissertationsdruckerei R. Nischkowsky (v. Heydebrand)

Referent: Prof. Dr. E. Koenigs.
Korreferent: Prof. Dr. W. Hückel.

---

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 1938.

---

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

## Theoretischer Teil.

Koenigs und Ruppelt [1]) hatten gefunden, daß sich beim Erhitzen von Pyridin, Dimethylanilin und Benzoylchlorid in Gegenwart von etwas Naturkupfer C Dimethylamino-phenyl-pyridin I bildet. Bei dieser Kondensation tritt zunächst ein sehr labiles Zwischenprodukt auf, das nicht isoliert werden konnte, da es beim Aufarbeiten des Ansatzes sofort den Benzoylrest als Benzaldehyd und auch als Benzoesäure abspaltet. Für dieses zunächst gebildete Kondensationsprodukt schlugen Koenigs und Ruppelt die Formel II vor.

Durch energische Nitrierung ließen sich in das Dimethylamino-phenyl-pyridin drei Nitrogruppen einführen.

Bei der Fortführung dieser Arbeiten durch Koenigs und Scheib [2]) wurden zunächst durch Änderung der Reaktionsbedingungen bei der Nitrierung die Mono- und Dinitroderivate des Dimethylamino-phenyl-pyridins hergestellt, und weiterhin diese Nitrokörper zu den entsprechenden Aminen reduziert. Sowohl das Dimethylamino-phenyl-pyridin als auch seine Nitro- und Aminoderivate sind gelbe bis gelbrote basische Wollfarbstoffe. Scheib fand, daß die Aminoderivate, die sämtlich eine Aminogruppe in Orthostellung zur Dimethylaminogruppe tragen, bei der Diazotierung sehr beständige Diazoniumsalze liefern. Man kann die Diazolösung sogar einige Zeit kochen, ohne daß sie sich in normaler Weise unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Das gleiche Verhalten zeigt auch das später von Werner [3]) hergestellte 3-Amino-4-dimethylamino-pyridin. Die Diazolösung kuppelt in alkalischer, jedoch nicht in saurer Lösung.

Eine Fortführung dieser Untersuchungen erschien nun aus zwei Gründen von praktischer Bedeutung.

Erstens spielen haltbare Diazoniumsalze seit kurzem in der Färbereitechnik eine ziemliche Rolle, denn durch den Wegfall des lästigen Diazotierens läßt sich der Färbeprozeß bei der Naphthol-AS Färberei wesentlich vereinfachen. In den erwähnten Arbeiten sind nun mehrere Amine gefunden worden, deren

---

1) Koenigs und Ruppelt A. 509, 142 (1934).
2) Scheib, Dissertation, Breslau 1935.
3) L. Werner, Dissertation Breslau 1937.

Diazoniumlösungen eine außergewöhnliche Beständigkeit zeigen. Es war daher zu hoffen, daß eine genauere Untersuchung von Aminen mit ähnlicher Konstitution Aufschluß über die Ursache des anormalen Verhaltens geben würde, und vielleicht zu Diazoniumsalzen führen würde, die auch in festem Zustand beständig ist.

Zweitens hatte sich bei der Prüfung der Derivate des Dimethylamino-phenyl-pyridins auf ihre färberischen Eigenschaften das Chlorbenzylat als ein brauchbarer Azetatseidenfarbstoff erwiesen. Die Gruppe der Azetatseidenfarbstoffe ist aber vorläufig noch ziemlich klein, so daß ein Weiterarbeiten auch in dieser Richtung erfolgversprechend erschien.

Mir wurde deshalb die Aufgabe gestellt, zunächst einmal die den Pyridinderivaten analogen Chinolinverbindungen zu untersuchen, um festzustellen, ob sich die Eigenschaften der betreffenden Farbstoffe beim Ersatz des Pyridins durch Chinolin verbessern würden. Zu diesen Zweck wurde zunächst die bereits bekannte Kondensation von Chinolin, Dimethylanilin und Benzoylchlorid genauer studiert, die hier etwas anders als beim Pyridin verläuft, und darauf das gebildete Dimethylamino-phenyl-chinolin der Nitrierung mit anschließender Reduktion, sowie der Einwirkung von Benzoylchlorid unterworfen.

Weiterhin sollte das Verhalten der kochbeständigen Diazoniumsalze näher untersucht werden. Die bisher von Koenigs und Mitarbeitern gefundenen Amine, welche bei der Diazotierung kochbeständige Diazolösungen geben, tragen in Nachbarstellung zur Aminogruppe eine Dimethylaminogruppe. Ich prüfte daher das Verhalten mehrerer anderer o-Amino-dialkylaniline mit verschiedener Substitution in der Parastellung zur Dimethylaminogruppe, um zu entscheiden, ob die Natur dieses Substituenten die Haltbarkeit der Diazolösungen beeinflußt, oder ob nur die Nachbarstellung der Dialkylaminogruppe die Ursache dafür ist. Gleichzeitig wurde die Haltbarkeit der betreffenden Diazoniumsalze in festem Zustand untersucht.

Bei der Nitrierung des Dimethylamino-phenyl-chinolins hatte sich gezeigt, daß diese Reaktion etwas anders als bei den analogen Pyridinverbindungen verläuft. Dies veranlaßte mich schließlich noch, zu prüfen, ob die von Koenigs, Ruppelt und Scheib für die Nitroverbindungen des Dimethylamino-phenyl-pyridins angenommene Konstitution richtig ist.

Ich ging dazu vom γ-(Dimethylamino-phenyl)-β-nitropyridin aus und verglich dessen Nitrierungsprodukte, in denen ja eine Nitrogruppe in ihrer Stellung festgelegt ist, mit den Ruppelt'schen Nitroverbindungen.

Um das für diesen Zweck benötigte Dimethylamino-phenyl-nitro-pyridin zu erhalten, übertrug ich die von Koenigs und Frl. Hielscher gefundene Kondensation von Pyridyl-pyridinium-chlorid und Dimethylanilin, welche zum Dimethylamino-phenyl-pyridin führt, auf das Nitro-pyridyl-pyridinium-chlorid.

---

Daß die Kondensation von Chinolin, Dimethylanilin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Naturkupfer C analog wie bei Anwendung von Pyridin verläuft, hatte schon H. Büren gefunden [4]). Die genauen Bedingungen dieser Reaktion wurden jedoch erst bei der Durchführung dieser Arbeit festgelegt.

Zunächst wird wie bei der Ruppelt'schen Vorschrift Chinolin mit Benzoylchlorid und Naturkupfer C eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, und dann nach Zugabe von Dimethylanilin das Erhitzen solange fortgesetzt, bis die Lösung vollkommen erstarrt ist, was mitunter 5 bis 6 Stunden dauert. Während nun beim Pyridin das erste Kondensationsprodukt II nicht gefaßt werden konnte, entsteht bei der Verwendung von Chinolin ein sehr beständiger Stoff, der nach Abblasen des überschüssigen Chinolins und Dimethylanilins durch Auskochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol in schönen weißen, derben Krystallen erhalten wurde.

Wichtig ist vor allem die Anwendung von reinstem, synthetischen Chinolin. Bei der Verwendung eines technischen Produkts sinkt die Ausbeute bis auf 5—10 % des normalen Wertes. Sie läßt sich zwar durch Reinigung des Chinolins über das Perchlorat [5]) in befriedigender Weise steigern, aber beim Umkrystallisieren des Chinolinperchlorats verliert man soviel, daß die Erhöhung der Gesamtausbeute nicht wesentlich ist.

Dagegen ist es zweckmäßig, das Benzoylchlorid zur Reinigung nur unter gewöhnlichem Druck zu destillieren. Im Vakuum destilliertes Benzoylchlorid reagiert äußerst schlecht. Auf Grund dieser Tatsache untersuchte ich, ob etwa Spuren von Wasser und Salzsäure katalytische Wirkung besitzen, konnte jedoch keinerlei Einfluß, positiv oder negativ, feststellen. Die Ausbeute ist ungefähr der Chinolinkonzentration proportional. Das günstigste molare Mengenverhältnis ist Chinolin: Dimethylanilin: Benzoylchlorid = 1,5 : 1 : 1.

---

[4]) Unveröffentlicht.
[5]) Arndt und Nachtwey B 59, 448 (1926).

Das Kondensationsprodukt ist sehr beständig, der Benzoylrest wird erst nach 3—4stündigem Kochen mit halbkonzentrierter Salzsäure abgespalten. Leider verläuft diese Spaltung hier nicht so glatt wie beim Pyridin; das Spaltprodukt war trotz mehrfachen Umkrystallisierens aus Alkohol und Aufkochens mit Tierkohle nicht rein zu erhalten. Die Analysen stimmen zwar gut auf das Dimethylamino-phenyl-chinolin, aber der Stoff zeigte, obwohl krystallin, keinen scharfen Schmelzpunkt. Außerdem stimmte die Analyse des in Alkohol unlöslichen Rückstandes, der oft 60—70 % der Gesamtmenge ausmachte, ebenfalls auf diese Formel. Beim Versuch, diesen Rückstand zu nitrieren, ließ sich jedoch kein einheitlicher Nitrokörper fassen. Es scheint also, als ob bei der Spaltung ein schwer trennbares Isomerengemisch entsteht. In sehr geringer Menge konnte ich beim Umkrystallisieren einen in Alkohol schwer löslichen Körper isolieren, der in langen, gelben Nadeln krystallisierte und einen scharfen Schmelzpunkt von 174° zeigte. Er machte den Eindruck einer vollkommen einheitlichen Substanz. Da er leider nur in sehr geringer Menge anfiel, konnten keine weiteren Umsetzungen damit vorgenommen werden.

Für das Dimethylamino-phenyl-pyridin war durch Ruppelt die Formel I bewiesen worden. Es lag nun nahe, für das Spaltprodukt der Kondensation mit Chinolin die analoge Formel III anzunehmen, und das Kondensationsprodukt als IV zu schreiben. Möglich wäre natürlich auch eine orthochinoide Konstitution des Kondensationsprodukts V, aus dem bei der Spaltung ein 2 (p-Dimethylamino-phenyl)-chinolin entstehen müßte. VI.

Um zwischen den beiden möglichen Formeln zu entscheiden, versuchte ich, das Spaltprodukt durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu der betreffenden Chinolincarbonsäure abzubauen. Die Oxydation machte jedoch nicht auf dieser Stufe halt, sondern das Chinolin wurde sofort weiter zu irgendwelchen Pyridincarbonsäuren abgebaut. Es wurde nämlich wesentlich mehr Permanganat verbraucht, als für die Chinolincarbonsäure berechnet war, und es gelang mir nicht, eine Säure zu isolieren. Es ließ sich nur eine geringe Menge eines Kupfersalzes fassen, die Kupferbestimmung ließ jedoch keine Entscheidung über die Natur der Säure zu.

Darauf prüfte ich das Verhalten von Chinaldin und Lepidin an Stelle von Chinolin bei der Kondensation. In beiden Fällen erhielt ich jedoch das Ausgangsmaterial unverändert zurück. Das ist das gleiche Verhalten, wie es auch die Pyridinhomologen Picolin und Lutidin zeigen. Diese reagieren ebenfalls trotz freier Parastellung nicht mit Benzoylchlorid und Dimethylanilin.

Die Frage, welche der beiden für das Dimethylamino-phenyl-chinolin möglichen Formulierungen die richtige ist, mußte daher offen gelassen werden.

Da der Benzoylrest bei der Spaltung hauptsächlich als Benzoesäure anfällt, während nur geringe Spuren von Benzaldehyd festzustellen sind, so müßte die Abspaltung, falls Formel IV richtig ist, besser verlaufen, wenn durch Anwesenheit eines Wasserstoffakzeptors die Aromatisierung des Chinolinkerns erleichtert würde. Sowohl Arsensäure als auch Spuren von Salpetersäure hatten jedoch keinen Einfluß auf die Reaktion.

Die Spaltung durch Schwefelsäure anstatt durch Salzsäure verbesserte den Verlauf der Spaltung ebenfalls nicht.

Schließlich versuchte ich noch, das Kondensationsprodukt durch Einwirkung von Natriumnitrit und von Benzoldiazoniumchlorid zu spalten, um so vielleicht zum 4-Oxy-chinolin zu kommen. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab aber neben Benzoesäure und Nitrosodimethylanilin bzw. Dimethylaminoazobenzol nur Chinolin; 4-Oxy-chinolin war nicht nachzuweisen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß durch die Untersuchungen am Chinolin leider kein Einblick in den genauen Reaktionsmechanismus dieser Kondensation und Spaltung gewonnen werden konnte.

Die Sulfurierung des Dimethylamino-phenyl-chinolins, die beim Dimethylamino-phenyl-pyridin, wenn auch in schlechter Ausbeute, zu den Sulfosäuren geführt hatte, ergab kein, auch nur einigermaßen einheitliches Produkt. Diese Umsetzung wurde daher nicht weiter verfolgt, sondern ich wandte mich der Nitrierung zu, die ähnlich, allerdings mit gewissen Abweichungen, wie bei dem Pyridinderivat verläuft.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die verdünnt salpetersaure Lösung der Base entsteht ein Mononitrokörper VII ($X = NO_2$). Die Nitrogruppe tritt dabei in Orthostellung zur Dimethylaminogruppe, wie es unter diesen Reaktionsbedingungen schon öfters beobachtet worden ist. Die Versuchsbedingungen sind den von Scheib für das Pyridinderivat gefundenen gleich. Die Ausbeute ist allerdings wesentlich schlechter, dafür ist jedoch der Nitrokörper völlig einheitlich und zeigt einen scharfen Schmelzpunkt. Die Beimengungen, von denen das Dimethylamino-phenyl-chinolin nicht völlig zu trennen war, scheinen sich also bei der Nitrierung zu verlieren.

Einen Dinitrikörper konnte ich nicht fassen, und bei der Nitrierung unter energischen Bedingungen, mit konzentrierter

Salpetersäure und Natriumnitrit, entstand ein Trinitroderivat, welches jedoch trotz mehrfachen Umkrystallisierens nicht von einigen Beimengungen zu trennen war.

Bei der Reduktion dieses Trinitrokörpers erhielt ich ein Gemisch von Aminen, die sich an der Luft sehr schnell unter Dunkelfärbung zersetzten. Eine Trennung dieses Gemisches gelang nicht. Die Diazotierung desselben lieferte eine Diazolösung, welche auch nach Aufkochen noch kupplungsfähig war.

Die Reduktion des Mononitrokörpers lieferte in fast quantitativer Ausbeute Monoamino-dimethylamino-phenyl-chinolin VII ($X = NH_2$), das nach Umfällen aus Alkohol völlig rein war. Als Reduktionsmittel verwandte ich Zinnchlorür in konzentriert salzsaurer Lösung. Auch hier konnte ich beobachten, daß die Diazoniumlösung dieses Amins bei stundenlangem Stehen bei Zimmertemperatur keinen Stickstoff entwickelt. Erst nach längerem Kochen geht die zunächst tief rotbraune Farbe der Lösung in ein schmutziges braun über, ein Zeichen, daß Zersetzung eingetreten ist. Mit alkalischer β-Naphthollösung kuppelt die Diazolösung unter Bildung eines rotvioletten Farbstoffes, dagegen reagiert sie in saurem Medium mit Dimethylanilin nicht. Der erhaltene Farbstoff zieht mit rotbrauner Farbe auf Wolle auf.

Allgemein läßt sich bei einem Vergleich der färberischen Eigenschaften der Chinolinderivate mit denen des Pyridins sagen, daß bei ersteren die Farbe etwas nach rot verschoben ist, die Farbintensität aber wesentlich geringer ist als bei den letzteren.

Da, wie bereits erwähnt, die Chlorbenzylate der Dimethylamino-phenyl-pyridinderivate auf Azetatseide aufziehen, stellte ich auch bei den Chinolinderivaten Versuche in dieser Richtung an. Das Chlorbenzylat des Dimethylamino-phenyl-chinolins wurde bereits von Koenigs untersucht, erwies sich jedoch als wenig brauchbar. Das Mononitroderivat gab nun beim Kochen mit Benzylchlorid in alkoholischer Lösung, wie erwartet, ein Chlorbenzylat, aber die Haftfestigkeit des Benzylchlorids am Chinolinstickstoff ist hier durch die Nitrogruppe so geschwächt, daß es schon nach 2—3tägigem Stehen wieder quantitativ abgespalten war.

Da also auch hier die Einführung des Chinolins an Stelle des Pyridins keine Verbesserung der Farbstoffeigenschaften gebracht hatte, griff ich noch einmal auf das Chlorbenzylat des Dimethylamino-phenyl-pyridins zurück, um eventuell durch Einführung neuer Substituenten zu verwertbaren Azetatseidenfarbstoffen zu gelangen. Geeignet erschien hierzu die Azogruppe. Ich ging

vom Mononitro-dimethylamino-phenyl-pyridin VIII (X = $NO_2$) aus, das ich zunächst in das Chlorbenzylat überführte. Dies geschah in der üblichen Weise durch Erhitzen mit Benzylchlorid in alkoholischer Lösung. Nach Verjagen des überschüssigen Benzylchlorids und Klären der Lösung mit Tierkohle krystallisiert das Chlorbenzylat aus wässriger Lösung in schönen gelbroten Nadeln. Es wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und bei 60—70° mit Zinnchlorür reduziert. Nach dem Erkalten erstarrt die Lösung zu einer farblosen gallertartigen Masse. Diese setzt sich beim Verdünnen mit Wasser zu einem feinkörnigen, gelben Zinndoppelsalz des Amins IX um.

Dieses wird abfiltriert, in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Die nunmehr tief gelbrote Lösung wird darauf mit Natriumnitrit diazotiert; dabei tritt nach Zugabe des ersten Tropfens ein Farbumschlag nach rotbraun ein. Beim Eintragen dieser Diazolösung in eine alkalische Lösung von β-Naphthol fällt sofort ein tief rotvioletter Niederschlag X, der jedoch keinerlei Farbstoffeigenschaften mehr besitzt. Er ist in Wasser, verdünnten Säuren und Laugen völlig unlöslich, löslich in konzentrierten Säuren, spielend löslich in Alkohol, Aceton und Dioxan, war jedoch aus keinem Lösungsmittel zur Krystallisation zu bringen. Vor allem besitzt das Kupplungsprodukt nicht die geringste Affinität zur Faser. Ich stellte den Stoff darauf nochmals auf anderem Wege her, indem ich vom Amino-dimethylamino-phenyl-pyridin VIII (X = $NH_2$) ausging, und dieses zunächst diazotierte und mit β-Naphthol kuppelte. Dabei entstand ein rotvioletter, basischer Farbstoff, der ein völlig normales Verhalten zeigte und mit braunroter Farbe auf Wolle aufzog. Die Stickstoffbestimmung des salzsauren Salzes ergab einen guten Wert, so daß das zu niedrige Ergebnis, welches Scheib bei der Analyse des Kupplungsproduktes mit Resorcin erhielt, wohl darauf zurückzuführen ist, daß das Resorcin zum Teil zweimal gekuppelt hat. Beim Behandeln dieses Farbstoffs mit Benzylchlorid entstand wieder der gleiche, in Säuren schwerlösliche Körper, der die Affinität zur Faser völlig verloren hatte.

Erklären läßt sich dieses Verhalten vielleicht durch die Annahme, daß durch Abspaltung von Salzsäure zwischen OH-Gruppe und dem Chinolinstickstoff eine innere Salzbildung eingetreten ist, so daß der Stoff als XI zu formulieren wäre, wenngleich die Stickstoffbestimmung einen Wert lieferte, welcher besser auf Formel X passen würde. Die geringe Löslichkeit in Säuren ist allerdings auch bei dieser Formulierung nicht ganz zu verstehen.

Als letztes Chinolinderivat untersuchte ich schließlich noch das, auch bereits von H. Büren hergestellte, Kondensationsprodukt aus Chinolin, Benzoylchlorid und Diäthylanilin. Es wurde nach der für die Methylverbindung angegebenen Weise gespalten. Beim Ausfällen der Base mit Ammoniak entstand ein schmieriger Niederschlag, der in Alkohol völlig unlöslich war. Es gelang mir nicht, aus diesen Schmieren einen einheitlichen Stoff zu isolieren.

Die schlechte Ausbeute bei der Spaltung der Chinolinderivate ließ eine weitere Bearbeitung dieses Gebiets nicht als aussichtsreich erscheinen, zumal sich auch bei den bisher untersuchten Chinolinverbindungen keine Verbesserung der Farbstoffeigenschaften gegenüber dem Pyridin feststellen ließ. Ich wandte mich daher der zweiten Aufgabe meiner Arbeit zu, die Eigenschaften der o-Amino-dialkylaniline genauer zu untersuchen.

Bisher wurden von Koenigs und Mitarbeitern drei Amine gefunden, deren Diazoniumlösungen beim Kochen nicht zerstört werden, nämlich außer dem, im Laufe dieser Arbeit gefundenen, Amino-dimethylamino-phenyl-chinolin VII (X = $NH_2$) das von Scheib hergestellte Amino-dimethylamino-phenyl-pyridin VIII (X=$NH_2$) und das von Werner untersuchte 3-Amino-4-dimethylamino-pyridin.

Als Erklärung für die außergewöhnliche Beständigkeit der Diazolösungen nahmen Koenigs und Scheib an, daß sich in saurer Lösung ein Triazoliumderivat XII bildet, welches durch Alkalien wieder in das normale Diazoniumhydroxyd umgewandelt wird.

Nun verhält sich ja der Pyridinring und auch das Chinolin im Einfluß auf den Benzolkern wie ein negativer Subtituent, und auch der Pyridinstickstoff beeinflußt die Reaktionen der übrigen Atome des Pyridinrings in ähnlicher Weise, wie es ein Kohlenstoff mit stark negativem Substituenten tun würde. Es ergab sich daher die Frage, ob die Bildung dieses Triazoliumringes, und damit die Stabilisierung des Diazoniumsalzes, durch einen negativen Substituenten in Parastellung zur Dimethylaminogruppe begünstigt bzw. überhaupt erst ermöglicht wird, oder ob es ein Zufall war, daß diese Beobachtungen gerade an den drei erwähnten Verbindungen gemacht wurden. Negative Substituenten können übrigens bereits allein die Stabilisierung von Diazolösungen bewirken, wie Hantsch an halogensubstituierten Anilinen festgestellt hat[6]), so daß die Annahme eines Triazoliumringes überhaupt überflüssig wäre.

---

[6]) Hantzsch, B 28, 676 (1895).

Ich untersuchte daher das o-Amino-dimethylanilin XIII ($X = H$; $R = CH_3$), bei dem gar kein Einfluß eines Substituenten vorliegt, weiter das o-Amino-p-toluidin XIII ($X = CH_3$; $R = CH_3$), mit der schwach positiven Methylgruppe in der Parastellung, und schließlich das o-Amino-p-chlor-diäthylanilin XIII ($X = Cl$; $R = C_2H_5$), um zu sehen, ob der Einfluß der Diäthylgruppe von dem der Dimethylgruppe abweicht.

Die Herstellung der Amine geschah durch Reduktion der betreffenden Nitroverbindungen. o-Nitro-p-chlor-diäthylanilin und o-Nitro-p-toluidin erhielt ich nach den Vorschriften von Pinnow [7]) und Hodgson [8]) durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die salpetersaure Lösung der Base. Dabei ist die genaue Innehaltung der Reaktionstemperatur von 5—10° wichtig, bei höherer Temperatur entsteht nebenbei sehr viel Nitramin und Nitrosamin. o-Nitro-dimethylanilin versuchte ich nach der Vorschrift von Pinnow [9]) herzustellen, konnte aber die dort gefundenen Resultate nicht reproduzieren. Auch bei verschiedenster Variation der Versuchsbedingungen, sowohl von Reaktionstemperatur als auch Säurekonzentration, entstand als einziges Produkt das 2,4-Dinitrodimethylanilin. Ich ging daher vom o-Brom-nitro-benzol aus, und setzte dieses im Einschmelzlrohr bei 140° mit Dimethylamin um. Die Ausbeute war fest quantitativ.

Bei der Reduktion, welche ich mit Zinn und konzentrierter Salzsäure ausführte, verhielten sich diese drei Nitrokörper völlig gleich. Da sie sämtlich mit Zinnchlorid Doppelsalze bilden, die in konzentrierter Salzsäure schwer löslich sind, mußte die Reduktion in der Hitze vorgenommen werden. Das hatte den Nachteil, daß sich neben den gesuchten Aminen in ziemlich großer Menge die betreffenden Benzimidazolderivate bildeten (XIV; XV; XVI).

Diese Benzimidazole bilden schwerlösliche Zinndoppelsalze, und konnten daher leicht von den Aminen abgetrennt werden. Nach dem Abfiltrieren des Doppelsalze wurde die Lösung mit Natronlauge versetzt und ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers blieben die Amine als hellgelbe Öle zurück; sie zersetzten sich an der Luft sehr schnell unter Dunkelfärbung. Das Auftreten einer chlorhaltigen Base bei der Reduktion, wie es Pinnow beschreibt, und wie ich es auch später bei der Reduktion einer Nitrogruppe im Pyridinkern beobachtete, konnte ich hier in keinem Falle feststellen.

---

7) Pinnow, B 28, 3042 (1895).
8) Hodgson und Kershaw, J. 1930, 277.
9) Pinnow, B 29, 1053 (1896).

Zur Identifizierung des noch nicht beschriebenen o-Amino-p-chlor-diäthylanilins erhitzte ich dasselbe mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr. Dabei geht es unter Abspaltung einer Äthylgruppe in das 1-Äthyl-2-methyl-5-chlor-benzimidazol XVI über, welches auch schon bei der Reduktion des o-Nitro-p-chlor-diäthylanilins neben dem Amin entstanden war.

Bei der Diazotierung zeigen alle drei Amine das gleiche Verhalten, welches schon Scheib und Werner beobachteten, und das ich am Amino-dimethylamino-phenyl-chinolin ebenfalls bestätigt fand. Die zunächst schwach gelbliche Lösung des salzsauren Amins wird nach Zugabe des ersten Tropfens Nitritlösung tief rotbraun und behält diese Farbe während der ganzen Dauer der Diazotierung bei. Bei Zimmertemperatur entwickelt die Lösung auch bei stundenlangem Stehen keinen Stickstoff und behält selbst nach 5 Minuten langem Kochen ihre Kupplungsfähigkeit; erst nach längerem Kochen tritt allmählich Zersetzung unter Dunkelfärbung und Ausfall eines schmutzigbraunen Niederschlags ein. Bei Zugabe von Natronlauge zersetzt sich die Diazolösung dagegen sofort. In saurem Medium tritt mit Dimethylanilin keine Kupplung ein, dagegen entstehen in alkalischer Lösung mit β-Naphthol schöne Farbstoffe, die sämtlich den gleichen rotvioletten Farbton zeigen, welchen ich übrigens auch bei den Pyridin- und Chinolinderivaten fand. Sie ziehen mit rotbrauner Farbe auf Wolle auf.

Einen Unterschied in der Beständigkeit dieser drei Diazolösungen, sowohl untereinander als auch gegenüber den schon früher untersuchten, konnte ich nicht feststellen. Damit ist also gezeigt, daß nur die Nachbarstellung einer Dialkylaminogruppe zur Diazogruppe die Ursache für die außergewöhnliche Haltbarkeit der Diazoniumsalze sein kann; ein Einfluß der übrigen Substituenten ist praktisch nicht nachzuweisen.

Zur Darstellung der festen Diazoniumsalze gibt es zwei Methoden. Entweder diazotiert man in möglichst konzentrierter wässriger Lösung und setzt dann wasserfreies Natriumsulfat zu, bis alles Wasser von diesem aufgenommen ist, oder man löst das betreffende Salz des Amins in Alkohol, gibt Amylnitrit zu und gewinnt dann das Diazoniumsalz durch Ausfällen mit Äther oder durch vorsichtiges Verjagen des Alkohols.

Die Diazoniumchloride der untersuchten Amine waren in festem Zustand wesentlich weniger haltbar als in der Lösung. Nach 3—4tägigem Stehen waren sie vollkommen zersetzt und hatten ihre Kupplungsfähigkeit verloren. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der Abspaltung von Salzsäure. Denn die

Diazoniumsulfate, welche ich anschließend untersuchte, zeigten eine unbegrenzte Haltbarkeit. Sie besitzen übrigens keine Neigung zur Explosion durch Stoß oder Schlag, die Verbrennung erfolgte jedoch unter lebhafter Verpuffung, so daß es nicht möglich war, genaue Analysenwerte zu erhalten.

Zum Schluß meiner Arbeit versuchte ich nun noch, wie bereits erwähnt, die Konstitution einiger, von Ruppelt und Scheib gefundenen, Nitroderivate des Dimethylamino-phenyl-pyridins aufzuklären.

Bisher ist nämlich nur die Konstitution des Mononitroderivates sichergestellt. Da das Monoamino-dimethylamino-phenyl-pyridin das charakteristische Verhalten eines o-Amino-dimethylanilins zeigt (Beständigkeit der Diazolösung sowie Bildung eines Benzimidazolderivats beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid), so mußte die Nitrogruppe in die Orthostellung zur Dimethylaminogruppe gegangen sein. Damit war auch für die Trinitroderivate die Stellung einer Nitrogruppe festgelegt, denn dieselbe konnte man durch weitere Nitrierung des Mononitrokörpers erhalten. Die Stellung der beiden anderen Nitrogruppen war dagegen noch unsicher. Nach dem üblichen Verhalten des Pyridinrings bei der Nitrierung war anzunehmen, daß eine Nitrogruppe in die β-Stellung des Pyridinrings gehen würde. Für die dritte bleibt dann noch eine der freien Stellen des Benzolringes, vielleicht die andere Orthostellung. Erschwert wird die Klärung des Eintritts der Nitrogruppen noch dadurch, daß bei der Reduktion eine der drei Nitrogruppen abgespalten wird; da die Reduktion zum Amin aber die einzige Umsetzung ist, mit deren Hilfe eine Konstitutionsaufklärung vom Nitrokörper aus möglich ist, so ergab sich wieder die neue Frage, welche Gruppe abgespalten worden war.

Ich legte nun die Stellung einer Nitrogruppe dadurch fest, daß ich nicht vom Dimethylamino-phenyl-pyridin, sondern vom γ-Dimethylamino-phenyl-β-nitro-pyridin XVII ausging. Dieses ließ sich nicht durch Kondensation von β-Nitropyridin, Benzoylchlorid und Dimethylanilin herstellen; scheinbar wirkt die Nitrogruppe zu stark hemmend auf diese Umsetzung. Dagegen führte eine Reaktion zum Ziele, welche von Frl. Marianne Hielscher im hiesigen Institut gefunden worden war[10]). Sie hatte bei der Kondensation von Pyridyl-pyridiniumchlorid mit Dimethylanilin (durch Erhitzen im Ölbad auf 140°) in befriedigender Ausbeute von 30—40 % das Dimethylamino-phenyl-pyridin erhalten. Ich

---

[10]) Unveröffentlicht.

übertrug dieses Verfahren auf das β-Nitro-pyridyl-pyridiniumchlorid XVIII [11]). Auch dabei zeigte sich wieder der hemmende Einfluß der Nitrogruppe; die Ausbeute an Dimethylaminophenyl-nitro-pyridin betrug nur 2—3 %. Eine bessere Ausbeute erzielte ich schließlich dadurch, daß ich Chlornitro-pyridin direkt auf Dimethylanilin einwirken ließ, und nicht erst den Umweg über das Nitro-pyridyl-pyridinium-chlorid ging. Durch Eintragen von salzsaurem Chlornitro-pyridin in die fünffache Menge siedenden Dimethylanilins konnte ich die Ausbeute an γ-Dimethylamino-phenyl-β-nitro-pyridin auf 35—40 % steigern.

Diese Reaktion, welche das Dimethylamino-phenyl-nitro-pyridin verhältnismäßig leicht zugänglich macht, wurde leider erst am Schluß dieser Arbeit gefunden, ein eingehenderes Studium der Reaktionen dieses Stoffes mußte daher späteren Untersuchungen überlassen werden. Ich beschränke mich vorläufig auf einige Nitrierungs- und Reduktionsversuche.

Die Nitrierung wird durch die Anwesenheit der Nitrogruppe im Pyridinkern ziemlich stark erschwert. In verdünnt saurer Lösung wirkte salpetrige Säure überhaupt nicht ein, während alle übrigen bisher untersuchten Dimethylanilinderivate dabei sofort Mononitrokörper liefern. Erst in halbkonzentrierter Salpetersäure ging beim Zusatz von Natriumnitrit in der Hitze eine Reaktion vor sich, und beim Abkühlen und leichten Abstumpfen der Säure fiel das Nitrat eines Nitrokörpers aus. Durch Kochen mit Ammoniumcarbonatlösung wurde daraus die Base freigemacht. Die Stickstoffbestimmung derselben stimmte ausgezeichnet auf ein Trinitro-dimethylamino-phenyl-pyridin, die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff wichen jedoch von den hierfür berechneten stark ab. Es ist möglich, daß hier ein Analysenfehler vorliegt, denn Stoffe dieser Körperklasse verbrennen äußerst schwer [12]), und durch Rechnung konnte ich keine andere, auf die Analysenwerte stimmende Formel finden.

Ich versuchte nun eine Nitrierung mit roter rauchender Salpetersäure. Das Dimethylamino-phenyl-pyridin reagiert hierbei äußerst heftig unter Bildung von Trinitro-dimethylamino-phenyl-pyridin. Auf das Dimethylamino-phenyl-nitro-pyridin wirkte die rote rauchende Salpetersäure wesentlich schwächer ein; ich erhielt wieder einen schönen krystallisierten Stoff, welcher einen einheitlichen Eindruck machte. Der Stickstoffwert stimmte auf ein Trinitro-monomethyl-derivat, während Kohlen-

---

[11]) Koenigs u. Jung, J. pr. 137, 157 (1933).

[12]) Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde von Schoeller, Berlin, ausgeführt.

stoff und Wasserstoff wiederum erheblich davon abwichen. Ich möchte trotzdem annehmen, daß es sich auch hier um den vermuteten Körper handelt.

Beim Vergleich dieser beiden Stoffe mit den von Ruppelt und Scheib gefundenen Trinitroderivaten des Dimethylamino-phenyl-pyridins erwiesen sie sich nun als nicht identisch mit diesen. Löslichkeit und Schmelzpunkte der freien Basen sowie ihrer Nitrate und Pikrate waren deutlich verschieden.

Über die Konstitution der untersuchten Nitroverbindungen läßt sich aus diesem Ergebnis nur folgern, daß entweder bei der Nitrierung des Dimethylamino-phenyl-pyridins keine Nitrogruppe in den Pyridinkern geht, und somit die Ruppelt'sche Formulierung der Nitroderivate falsch ist, oder aber die Nitrogruppe des Pyridinkerns im Dimethylamino-phenyl-nitro-pyridin dirigiert die beiden neu eintretenden Nitrogruppen an andere Stellen des Benzolkerns.

Da auf dem von mir beschrittenen Wege eine Konstitutionsaufklärung der Nitroderivate des Dimethylamino-phenyl-pyridins nicht erzielt werden konnte, setzte ich die Nitrierungsversuche nicht weiter fort, sondern prüfte nur noch das Verhalten der gefundenen Nitrokörper bei der Reduktion.

Das erste Nitrierungsprodukt ergab bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure ein ziemlich unbeständiges Amin, welches bei der Diazotierung das bekannte Verhalten eines o-Amino-dimethylanilin-derivats zeigte. Dagegen erhielt ich bei der Reduktion des Trinitro-monomethyl-körpers ein Amin, das sich beim Diazotieren äußerst merkwürdig verhielt. Bei Zugabe von wenig Natriumnitrit färbte sich die salzsaure Lösung des Amins in bekannter Weise tief rotbraun, jedoch fiel nach kurzer Zeit ein schmutzig rotbrauner Niederschlag aus. Derselbe war in halbkonzentrieter Salzsäure mit rotbrauner Farbe löslich. Diese Lösung kuppelt nicht mit β-Naphtol. Scheib beobachtete bei der Diazotierung des Diamino-monomethylamino-phenyl-pyridins XIX an dieser Stelle ebenfalls das Auftreten eines ähnlichen Niederschlages, den er als Triazolderivat XX identifizieren konnte. Wenn der hier ausgefallene Niederschlag ebenfalls ein Triazolderivat war, so mußte sich noch die zweite Aminogruppe diazotieren lassen. Bei der Zugabe von neuem Natriumnitrit hellte sich jedoch plötzlich die Farbe auf, und die nunmehr hellgelbe Lösung zeigte ebenfalls keine Kupplungsfähigkeit. Das Filtrat dieses ersten ersten Niederschlages war rotbraun gefärbt und besaß das normale Verhalten einer Diazolösung, die übrigens auch bei Zimmertemperatur keinen Stickstoff entwickelte. Vielleicht verläuft hier bei der Reduktion die Abspaltung der Nitro-

gruppe nicht einheitlich, so daß ein Gemisch von zwei isomeren Aminen vorlag.

Bei der Reduktion von Dimethylamino-phenyl-nitro-pyridin selbst lieferte die Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure, womit ich bisher die besten Erfahrungen bei der Reduktion von Nitroverbindungen gemacht hatte, ein chlorhaltiges Amin. Wahrscheinlich ist das Chloratom hierbei in den Pyridinkern und zwar in die Parastellung zu der Aminogruppe getreten.

Zu dem chlorfreien Amin kam ich bei der Verwendung von Natriumsulfid in wässriger Lösung. Beide Amine sind sehr beständig. Ihre Diazoniumlösungen zersetzten sich, wie zu erwarten, bei Ansteigen der Temperatur über 5°, mit β-Napthol kuppeln beide in alkalischer Lösung zu hellroten Farbstoffen.

## Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Kondensation von Chinolin mit Dimethylanilin und Benzoylchlorid verläuft mit wesentlich schlechterer Ausbeute als bei Verwendung von Pyridin. Das Dimethylamino-phenyl-chinolin liefert bei der Benzylierung, Nitrierung und der Reduktion der Nitroderivate Farbstoffe, deren färberische Eigenschaften hinter denen der entsprechenden Pyrindinderivate zurückbleiben.

2. Das Verhalten der Diazoniumlösungen von o-Amino-dialkylanilinen wurde näher untersucht. Außer dem bereits bekannten Amino-dimethylamino-phenyl-pyridin und 3-Amino-4-dimethylamino-pyridin und dem im ersten Teil dieser Arbeit dargestellten Amino-dimethylamino-phenyl-chinolin wurden das o-Amino-dimethylanilin, das o-Amino-p-dimethyl-toluidin und das p-Chlor-o-amino-diäthylanilin untersucht. Ein Einfluß der Substituenten auf die Haltbarkeit der Diazoniumlösungen ließ sich nicht feststellen. Sämtliche untersuchten Diazoniumsalze waren bei Zimmertemperaturen in wässriger Lösung gleichermaßen längere Zeit haltbar und wurden erst durch 5—15 Minuten langes Kochen zerstört. In festem Zustande zersetzten sich die Chloride nach einigen Tagen (wohl unter Salzsäure-Abspaltung), während die Sulfate unbegrenzte Haltbarkeit zeigen.

3. Schließlich wurde versucht, die Konstitution der von Scheib und Ruppelt hergestellten Trinitroderivate des Dimethylamino-phenyl-pyridins sicher zu stellen. Zu diesem Zweck wurde Nitro-pyridyl-pyridinium-chlorid in p-(p-Dimethylamino-phenyl)-m-nitro-pyridin überführt und dieses der Nitrierung unterworfen. Die dabei entstehenden Trinitroverbindungen erwiesen sich jedoch mit den früher gefundenen als nicht identisch.

## Experimenteller Teil.

### Kondensation von Chinolin, Dimethylanilin, Benzoylchlorid.

60 gr reinstes Chinolin und 50 gr Benzoylchlorid werden mit 2 gr Naturkupfer C eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich die Lösung bald rotbraun färbt. Darauf werden 40 gr Dimethylanilin zugegeben, und das Erhitzen noch 3—6 Stunden fortgesetzt, gegebenenfalls unter Einbringen des Kolbens in das Wasserbad, bis die Masse vollkommen erstarrt ist. Der feste Kuchen wird dann mit 2-n-Natronlauge übergossen und durch Erwärmen zähflüssig gemacht. Nun bläst man das überschüssige Chinolin und Dimethylanilin mit Wasserdampf ab und gießt den Kolbenrückstand sofort in eine Schale mit kaltem Wasser. Das erstarrte, rotbraune Produkt wird durch Auskochen mit 1 l Alkohol von den Schmieren befreit und schließlich noch mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, bis es rein weiß geworden ist.

Ausbeute 70—85 gr, sinkt jedoch bei unreinem Chinolin bis auf 5—10 gr.

Weiße derbe Prismen, Smp. 181°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton; schwer löslich in verdünnten Säuren, Äther, Ligroin; unlöslich in Wasser.

Pikrat gelbe Nadeln, Smp. 164—165°.

### Spaltung des Kondensationsprodukts.

50 gr Kondensationsprodukt werden in 500 ccm 20%iger Salzsäure gelöst und 3—4 Stunden gekocht. Die zunächst farblose Lösung wird dabei während des Verlaufs der Spaltung langsam gelbrot. Man kühlt darauf ab und filtriert die ausgeschiedene Benzoesäure ab. Die freie Base wird dann bei 60—70° mit Ammoniak gefällt. Der gewöhnlich schmierige Niederschlag wird in Aceton gelöst und durch Verdünnen mit Wasser in feinen hellgelben Flocken wieder ausgefällt. Nun kocht man dreimal mit Alkohol aus. Aus diesen akoholischen Auszügen krystallisiert das Spaltprodukt in gelbbraunen Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 140—165° sintern.

Die Ausbeute schwankt zwischen 5—15 gr.
Pikrat gelbe Nadeln, sintern bei 200—210°.

Für die weitere Verarbeitung genügte diese Reinigung; für die Analyse wurde die Substanz vor dem Umkrystallisieren aus

Alkohol noch in heißer Oxalsäure gelöst und die zurückbleibenden Schmieren abfiltriert. Das nach dem Erkalten in tief roten Nadeln auskrystallisierende Oxalat der Base wurde darauf getrocknet und mit heißem, konzentriertem Ammoniak übergossen. Die freie Base fällt dabei in krümlicher, gut filtrierbarer Form an. Sie wurde dann noch aus Alkohol umkrystallisiert.

4,889 mg Subst. 14,735 mg $CO_2$ 2,820 mg $H_2O$
3,129 mg Subst. 0,310 ccm $N_2$ (757 mm, 22,5°)
$C_{12}H_{16}N_2$ Ber. C 82,19 H 6,50 N 11,29
Gef. C 82,28 H 6,45 N 11,40

Bei weiterem Umkrystallisieren der Substanz mit Alkohol krystallisierte beim Einengen der Filtrate in geringer Menge ein in Alkohol schwer löslicher Körper in langen gelben Nadeln. Smp. 174°. Pikrat Smp. 222°.

4,718 mg Subst. 0,476 ccm $N_2$ (748 mm, 24°)
$C_{17}H_{16}N_2$ Ber. N. 11,29 Gef. N 11,41

Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde nochmals in Aceton gelöst und durch Verdünnen mit Wasser wieder ausgefällt. Er ist wesentlich dunkler gefärbt als die beiden ersten Produkte.
Der Stoff sintert von 80—120°.

5,656 mg Subst. 0,576 ccm $N_2$ (744,5 mm, 24°)
$C_{17}H_{16}N_2$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,48

### Oxydation des Spaltprodukts.

4 gr der Base werden in 120 ccm 15%iger Schwefelsäure gelöst und erhitzt. Dazu läßt man langsam eine Lösung von 18,5 gr Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser laufen. Die Umsetzung ist nach Zugabe dieser für den Abbau zur Chinolincarbonsäure berechneten Menge noch nicht beendet, man muß noch 5—10 gr Permanganat zugeben, bis die violette Permanganatfarbe stehen bleibt. Nun wird das dabei ausgeschiedene Mangandioxyd abfiltriert und die Lösung auf etwa 200 ccm eingedampft. Man gibt dann festes Kaliumcarbonat zu, bis die Lösung alkalisch reagiert, filtriert das ausgeschiedene Mangancarbonat ab und engt nach Neutralisation mit Schwefelsäure noch einmal stark ein. Durch Zusatz der fünffachen Menge Alkohol wird schließlich das Kaliumsulfat gefällt. Das Filtrat hiervon wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser ausgezogen, filtriert und mit einer Kupferacetatlösung versetzt. Dabei fällt in geringer Menge ein graugrünes Kupfersalz aus. Es wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, und das Kupfer durch Veraschung als Kupferoxyd bestimmt.

Zwei Ansätze gaben voneinander abweichende Resultate.
1) 0,0428 gr Subst. 0,0075 gr CuO
2) 0,1805 gr Subst. 0,0287 gr CuO
$C_{20}H_{12}O_4N_2Cu$ Ber. Cu 15,61% Gef. 1) Cu 14,00
2) Cu 12,70

Mononitro-dimethylamino-phenyl-chinolin.

1 gr Dimethylamino-phenyl-chinolin wird bei 30—40° in 100 ccm verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht und bei 8° unter gutem Rühren langsam mit einer Lösung von 0,5 gr Natriumnitrit versetzt. Zum Schluß wird noch 15 Minuten gerührt. Die Lösung färbt sich dabei dunkler, und ein Teil des Nitrierungsprodukts fällt bereits während der Reaktion aus; der Rest wird durch Verdünnen mit 300—400 ccm Wasser ausgefällt. Dabei bleibt ein großer Teil basischerer Nebenprodukte in Lösung. Der Niederschlag wird abfiltriert, in Alkohol gelöst und durch Verdünnen mit Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak umgefällt. Ausbeute 0,5 gr.
Rötlichbraune Flocken, Smp. 152°.

2,413 mg Subst. 6,183 mg $CO_2$ 1,145 mg $H_2O$
3,828 mg Subst. 0,490 ccm $N_2$ (733 mm, 23°)
$C_{17}H_{15}N_3O_2$ Ber. C 69,62 H 5,12 N 14,33
Gef. C 69,88 H 5,31 N 14,20

Der Stoff ist löslich in Alkohol, spielend löslich in Aceton, wenig in Äther und Ligroin. Die Basizität ist wesentlich schwächer als bei dem entsprechenden Pyridinderivat; das Nitrat war nicht rein zu erhalten und das Chlorbenzylat, welches sich beim Kochen der Base mit Alkohol und Benzylchlorid zunächst bildete, zeigte keinen konstanten Schmelzpunkt. Nach 2—3tägigem Stehen war es vollkommen zersetzt.

Monoamino-dimethylamino-phenyl-chinolin

2 gr des Nitrokörpers werden in 30 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und bei 0° unter Rühren und guter Eiskühlung langsam mit einer Lösung von 6 gr Zinnchlorür in 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach dem Zutropfen des Zinnchlorürs wird noch 15 Minuten gerührt. Das Amin scheidet sich im Laufe der Reduktion als weißes Zinndoppelsalz ab. Dieses wird abfiltriert, in Wasser gelöst, mit Natronlauge übergossen und die Base in Äther aufgenommen. Nach Trocknen des Äthers wird daraus das Amin mit ätherischer Salzsäure als Hydrochlorid gefällt. Dieses läßt sich aus wenig Alkohol umkrystallisieren. Weiße Nadeln, sintern bei 200—250°. Der Stoff ist ein Gemisch

von Di- und Trichlorid. Um die Base freizumachen, löst man das Salz in Alkohol, macht mit Ammoniak gerade alkalisch und verdünnt langsam mit Wasser. Das Amin fällt in weißen Nadeln, Smp. 112°. Ausbeute 1,5 gr. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

4,382 mg Subst. 12,442 mg $CO_2$ 2,540 mg $H_2O$
3,053 mg Subst. 0,492 mm $N_2$ (758 mm, 24°)
$C_{17}H_{17}N_3$ Ber. C 77,75 H 6,46 N 15,97
Gef. C 77,43 H 6,49 N 16,11

Pikrat gelbe Nadeln, Smp. 238°.

### Diazotierung des Amino-dimethylamino-phenyl-chinolins.

1 gr des Amins wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 0,2 gr Natriumnitrit versetzt. Die zunächst hellgelbe Lösung wird dabei rotbraun. Sie entwickelt bei Zimmertemperatur keinen Stickstoff, beim alkalisch machen dagegen tritt eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und es fällt ein schmutzigbrauner Niederschlag aus, gleichzeitig verliert die Lösung ihre Kupplungsfähigkeit. Die Diazolösung kuppelt mit einer essigsauren Lösung von Dimethylanilin nicht, dagegen erhält man beim Eintragen in eine alkalische β-Naphthollösung einen rotvioletten, flockigen Niederschlag. Ausbeute 1,3 gr.

Der Farbstoff zieht mit braunroter Farbe auf Wolle und tanningebeizte Baumwolle auf. Er konnte nicht krystallin erhalten werden.

### Nitrierung mit konzentrierter Salpetersäure.

5 gr Dimethylamino-phenyl-chinolin werden in 15 ccm konzentrierter Salpetersäure gelöst und bei 5—10° mit reichlich viel festem Natriumnitrit versetzt, bis die Lösung zu einem Brei erstarrt ist. Die Entwicklung von Stickoxyden soll dabei möglichst gering bleiben, nötigenfalls ist stärker zu kühlen. Nun werden 100 ccm Wasser zugesetzt, wobei sich das Reaktionsprodukt in hellgelben Nadeln abscheidet. Es wird aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, Smp. 147—152°. Ausbeute 6,5 gr. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, wenig in Äther, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Der Stoff hat keine basischen Eigenschaften mehr, er löst sich nur noch in konzentrierten Säuren und gibt keine beständigen Salze.

3,624 mg Subst. 7,158 mg $CO_2$ 1,013 mg $H_2O$
2,585 mg Subst. 0,423 ccm $N_2$ (742 mm, 22°)
$C_{17}H_{13}O_6N_5$ Ber. C 53,26 H 3,39 N 18,82
Gef. C 53,87 H 3,12 N 18,88

Der Analyse nach dürfte der Stoff im wesntlichen Trinitro-dimethylamino-phenyl-chinolin sein. Die Beimengungen, (Monomethylderivat, Di- oder Tetranitrokörper?) ließen sich auch bei wiederholtem Umkrystallisieren nicht entfernen.

Reduktion der Trinitroverbindung.

1 gr Trinitrokörper wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und bei 0° unter Rühren mit einer konzentriert salzsauren Lösung von 10 gr Zinnchlorür versetzt. Dabei scheidet sich langsam ein weißes Zinndoppelsalz ab. Dieses wird abfiltriert, in Wasser gelöst, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach Verjagen des Äthers bleibt ein hellgelbes Öl zurück, welches sich an der Luft sehr schnell dunkel färbt. Ein einheitlicher Stoff war daraus nicht zu isolieren. Ausbeute 0,6 gr. Bei der Diazotierung mit einem Mol Natriumnitrit verhielt sich dieses Reaktionsprodukt wie das Monoaminoderivat. Kupplungsfähigkeit, Beständigkeit der Diazolösung und der Farbton des Kupplungsprodukts mit β-Naphthol waren fast gleich.

Kupplung des Chlorbenzylats von Dimethylamino-amino-phenyl-pyridin mit β-Naphthol.

2 gr Mononitro-dimethylamino-phenyl-pyridin werden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 2 gr Benzylchlorid 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das nicht umgesetzte Benzylchlorid wird darauf durch Kochen mit Wasser verjagt, und die Lösung durch Klären mit Tierkohle von Schmieren befreit. Nach dem Erkalten scheidet sich das Chlorbenzylat in orangeroten Nadeln ab. Ausbeute 2,5 gr. Löslich in Alkohol und Wasser. Die Substanz enthält ein Mol-Krystallwasser, sie schmilzt nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 92°, erstarrt bei ungefähr 150° wieder und zeigt dann einen neuen Schmelzpunkt von 238°.

3,810 mg Subst. 0,358 ccm $N_2$ (751 mm, 24°)
$C_{20}H_{20}O_2N_3ClH_2O$ Ber. N 10,84 Gef. N 10,68

2 gr des Chlorbenzylats werden nun in 20 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbad erhitzt und langsam mit einer Lösung von 5 gr Zinnchlorür in 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 20 Minuten kühlt man ab; dabei erstarrt die Lösung zu einer weißen gallertartigen Masse. Diese setzt sich beim Zugeben von 15 ccm Wasser in ein hellgelbes, körniges Zinndoppelsalz um. Dieses wird abfiltriert, in Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom

Zinn befreit. Das Filtrat vom Zinnsulfidniederschlag hinterläßt beim Eindampfen das salzsaure Amin als gelbbraunes Öl. Ausbeute 1 gr.

Dieses wird in 10 ccm Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 0,2 gr Natriumnitrit diazotiert. Beim Eintragen dieser Diazoniumlösung in eine alkalische β-Naphthollösung fiel sofort ein rotvioletter Niederschlag aus. Dieser ist in Wasser, verdünnten Säuren und Laugen unlöslich, schwerlöslich in Äther, Ligroin und Benzol, löslich in konzentrierten Säuren und spielend löslich in Alkohol und Aceton. Er war aus keinem Lösungsmittel zur Krystallisation zu bringen. Der Stoff zog weder aus salzsaurer noch aus alkoholischer Lösung auf die Faser auf. Zur Stickstoffbestimmung wurde die alkoholische Lösung filtriert, eingedampft und der Rückstand scharf getrocknet.

5,847 mg Subst. 0,555 ccm $N_2$ (764 mm, 24°)
$C_{30}H_{27}ON_4Cl$ Ber. N 11,32 Gef. N 10,79
$C_{30}H_{26}ON_4$ Ber. N 12,23 (als inneres Salz)

### Farbstoff aus Amino-dimethylamino-phenyl-pyridin und β-Naphthol.

2 gr Amino-dimethylamino-phenyl-pyridin werden in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Zutropfen einer Lösung von 0,7 gr Natriumnitrit diazotiert. Diese Diazolösung kuppelte mit alkalischer β-Naphthollösung zu einem rotvioletten Farbstoff. Derselbe ist in den meisten organischen Lösungsmitteln spielend löslich und schied sich beim Einengen seiner Lösung stets in schmieriger Form ab. Zur Analyse wurde daher aus der ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Salzsäure das Chlorid ausgefällt. Dieses bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, feine gelbbraune Nadeln, Smp. 195—197° (Zers.)

6,018 mg Subst. 0,522 ccm $N_2$ (764 mm, 24°)
$C_{23}H_{22}ON_4Cl_2$ Ber. N 9,84 Gef. N 10,02

Dieser Farbstoff zieht mit braunroter Farbe auf Wolle und tanningebeizte Baumwolle auf.

Nun wurden 2 gr des Farbstoffes in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 2 gr Benzylchlorid 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Verjagen des überschüssigen Benzylchlorids wurde zur Trockne eingeengt. Der dunkle, rotviolette Rückstand zeigte genau die gleichen Eigenschaften in Bezug auf Löslichkeit und Affinität zur Faser wie das auf dem ersten Wege erhaltene Produkt.

### Diazotierung auf der Faser.

Das Amino-dimethylamino-phenyl-pyridin-chlorbenzylat zieht aus der salzsauren Lösung auf Wolle und tanningebeizte Baumwolle auf; Baumwolle und Azetatseide werden nicht angefärbt. Die Woll- bzw. tannierten Baumwollfasern werden dann in ein Diazotierungsbad und anschließend in eine alkalische β-Naphthollösung gebracht. Diazotierung und Kupplung werden bei Zimmertemperatur vorgenommen. Die zunächst hellgelbe Farbe der Fasern wird schon bei der Diazotierung dunkler, und nach der Kupplung zeigen sie einen rotbraunen Farbton. Die Färbung ist gegen chemische Einflüsse sehr beständig.

### o-Nitro-dimethylanilin.

10 gr o-Brom-nitro-benzol werden in 30 ccm Alkohol gelöst und 15 ccm 33%ige wässrige Dimethylaminlösung zugegeben. Dabei fällt das Bromnitrobenzol zum Teil wieder aus. Diese Lösung wird nun im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 150° erhitzt, der Bodenkörper geht dabei vollkommen in Lösung. Darauf kocht man den Alkohol und das überschüssige Dimethylamin fort, macht die Lösung salzsauer und äthert das nicht umgesetzte Bromnitrobenzol aus. Dann wird alkalisch gemacht und das Nitro-dimethylanilin ausgeäthert. Ausbeute roh 7,5 gr.

Es wird durch Vakuumdestillation gereinigt.

### o-Nitro-p-chlor-diäthylanilin.

15 gr p-Chlor-diäthylanilin werden in 300 ccm verdünnter Salpetersäure gelöst. Dazu läßt man unter gutem Rühren bei 6—8° eine Lösung von 20 gr Natriumnitrit in Wasser tropfen. Die Lösung färbt sich dabei langsam rot, und es beginnt sich ein rotes Öl abzuscheiden. Man rührt noch eine Viertelstunde, stumpft dann die Säure mit Soda ab und äthert mehrfach aus. Nach Verjagen des Äthers bleibt ein rotes Öl zurück, das in konzentrierter Salzsäure gelöst wird. Beim Verdünnen dieser salzsauren Lösung mit Wasser fällt ein brauner Niederschlag aus. Er wird abfiltriert und das Filtrat nochmals ausgeäthert. Das rote Öl, welches man aus diesem Ätherauszug erhält, läßt sich durch Zugabe von etwas Methanol zur Krystallisation bringen. Nach Umkrystallisieren aus Methanol bildet es schöne rote Nadeln vom Schmelzpunkt 28,5°. Ausbeute 18 gr.

Der Schmelzpunkt liegt etwas niedriger, als in der Literatur angegeben [13]), eine weitere Reinigung der Substanz durch

---

[13]) Hollemann und de Mooy, R 35, 30 (1916).

Vakuumdestillation gelang mir jedoch wegen starken Schäumens beim Destillieren nicht.

### p-Chlor-N-äthyl-N-nitro-anilin.

Der beim Verdünnen der salzsauren Lösung ausgefallene Stoff wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Rotbraune Nadeln, Smp. 92°. Ausbeute 0,5 gr.

Die Ausbeute steigt bei Erhöhung der Temperatur erheblich. Der Stoff ist löslich in Alkohol, Aceton, Äther. Er hat keinerlei basische Eigenschaften mehr, gibt kein Pikrat, und löst sich nicht mehr in verdünnten, sondern nur noch in konzentrierten Säuren.

45,7 mg Subst. 80,4 mg $CO_2$ 17,8 mg $H_2O$
7,00 mg Subst. 0,825 ccm $N_2$ (750 mm, 18°)
$C_8H_9N_2O_2Cl$ Ber. C 47,88 H 4,49 N 13,79
Gef. C 47,98 H 4,63 N 13,65

### Reduktion des o-Nitro-p-chlor-diäthyl-anilins.

2 gr o-Nitro-p-chlor-diäthylanilin werden in 30 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst, zum Sieden erhitzt und 4 gr Zinn zugegeben. Dabei scheidet sich ein gelbliches Zinndoppelsalz des Nitrokörpers ab. Nach einer halben Stunde ist der Niederschlag rein weiß geworden; er wird nach dem Erkalten abfiltriert, mit Natronlauge versetzt und die Base in Äther aufgenommen. Nach Trocknen und Verjagen des Äthers bleibt ein helles Öl zurück, das beim Anreiben mit Ligroin erstarrt. Aus Ligroin umkrystallisiert erhält man rötlich weiße Nadeln, Smp. 107—108°. Ausbeute 0,8 gr. Es ist das 1-Äthyl-2-methyl-5-chlor-benzimidazol.

32,8 mg Subst. 74,1 mg $CO_2$ 15,8 mg $H_2O$
3,976 mg Subst. 0,496 ccm $N_2$ (755,5 mm, 24°)
$C_{10}H_{11}N_2Cl$ Ber. C 61,70 H 5,66 N 14,39
Gef. C 61,62 H 5,39 N 14,25

Das Filtrat vom Zinndoppelsalz wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach Verjagen des Äthers bleibt ein rötlichgelbes Öl zurück, das nicht zur Krystallisation zu bringen war und sich an der Luft sehr schnell unter Dunkelfärbung zersetzte.

Ausbeute 0,5 gr. Es ist das o-Amino-p-chlor-diäthylanilin. Das Amin ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit Zinkchlorid bildet es ein in konzentrierter Salzsäure schwer lösliches Doppelsalz, welches ziemlich beständig ist.

Pikrat gelbe Nadeln, Smp. 161°.
Analyse des Pikrats:
5,409 mg Subst. 0,775 ccm $N_2$ (752,5 mm, 21°)
$C_{16}H_{18}O_7N_5Cl$ Ber. N 16,37 Gef. N 16,47

### Umsetzung des Amins mit Essigsäureanhydrid.

1 gr des o-Amino-p-chlor-diäthylanilins wird mit 4 gr Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 150° erhitzt. Schon beim Zugeben des Anhydrids tritt eine Rotfärbung der Lösung ein, die langsam stärker wird. Anschließend wurde das überschüssige Anhydrid durch 15 Minuten langes Kochen mit Wasser zerstört, die Lösung mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Äther wurde mehrfach mit Soda gewaschen und getrocknet. Nach Verjagen des Äthers blieb ein helles Öl zurück, aus welchem durch Umkrystallisieren aus Ligroin wieder das 1-Äthyl-2-methyl-5-chlor-benzimidazol erhalten wurde. Smp. 107—108°. Der Mischschmelzpunkt mit dem früher erhaltenen Produkt zeigte keine Depression.

### Farbstoff aus o-Amino-dimethyltoluidin und β-Naphthol.

3 gr o-Amino-dimethyltoluidin[14]) werden in 50 ccm normaler Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 1,4 gr Natriumnitrit in Wasser versetzt. Die hellgelbe Lösung wird nach Zugabe des ersten Tropfens Nitrit tief rotbraun und behält diese Farbe während der ganzen Diazotierung bei. Sie entwickelt auch bei stundenlangem Stehen bei Zimmertemperatur keinen Stickstoff und behält auch nach 5 Minuten langem Kochen noch die Fähigkeit, mit Naphthol zu kuppeln. Wird das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt, so tritt Verfärbung ein und es fällt langsam ein schmutzig brauner Niederschlag aus; gleichzeitig verliert die Lösung ihre Kupplungsfähigkeit. Bei Zusatz von Natronlauge tritt sofort Zersetzung unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein.

Man gießt nun die Diazoniumlösung in eine Lösung von 3 gr β-Naphthol in Natronlauge. Dabei flockt ein rotvioletter Niederschlag aus, der nach einigem Stehen abfiltriert wird. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol bildet er rotviolette glänzende Nadeln, Smp. 146°. Ausbeute 4,8 gr.

---

14) Pinnow, B 28, 3041 (1895).

Der Farbstoff zieht mit braunroter Farbe auf Wolle und tanningebeizte Baumwolle auf.

4,249 mg Subst. 0,502 ccm $N_2$ (754 mm, 24°)
$C_{19}H_{19}ON_3$ Ber. N 13,77 Gef. N 13,48

Nach der gleichen Vorschrift wurden o-Amino-chlor-diäthylanilin und o-Amino-dimethylanilin diazotiert und mit β-Naphthol gekuppelt. Das Verhalten dieser drei Diazoniumlösungen war völlig gleich, einen Unterschied in der Beständigkeit konnte ich nicht feststellen. Die Kupplungsprodukte mit β-Naphthol zeigten alle den gleichen rotvioletten Farbton und zogen mit derselben Farbe auf die Faser auf. Allerdings konnten die Farbstoffe aus o-Amino-p-chlor-diäthylanilin und o-Amino-dimethylanilin nicht in krystallisierter Form erhalten werden.

In essigsaurer Lösung kuppelten die Diazoniumsalze mit Dimethylanilin nicht.

o-Dimethylamino-benzol-diazoniumchlorid.

1 gr o-Amino-dimethylanilin [15]) wird in Äther gelöst und mit ätherischer Salzsäure als Hydrochlorid gefällt. Das salzsaure Amin wird abfiltriert, in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der Lösung noch einige Tropfen alkoholischer Salzsäure gegeben. Diese Lösung wird nun mit 0,9 gr frisch bereitetem Isoamylnitrit versetzt, wobei sie sich rotbraun färbt. Der Alkohol wird darauf im Vakuum eingedampft. Dabei darf die Temperatur nicht über 20° steigen, weil sich das Diazoniumchlorid sonst zersetzt. Es hinterbleibt ein rotbrauner Lack, der sich zunächst vollständig in Wasser löst und mit β-Naphthol kuppelt. Nach 3—4tägigem Stehen läßt er sich nur noch in halbkonzentrierter Salzsäure lösen und hat die Kupplungsfähigkeit vollkommen verloren.

0,5 gr o-Amino-dimethylanilin werden in 5 ccm zehnprozentiger Salzsäure gelöst und mit 0,25 gr Natriumnitrit versetzt. Zu dieser Diazoniumlösung wird nun soviel wasserfreies Natriumsulfat zugegeben, bis die ganze Lösung erstarrt ist. Die Masse wird verrieben und im Exsikkator völlig getrocknet. Auch das auf diese Weise hergestellte Diazoniumsalz ist nach einigen Tagen vollkommen zersetzt.

---

[15]) Durch Reduktion von o-Nitrodimethylanilin nach Pinnow, B 28, 3041 (1895).

o-Dimethylamino-p-toluol-diazonium-sulfat.

3 gr o-Amino-dimethyl-p-toluidin werden in Äther aufgenommen und mit Schwefelsäure als Sulfat gefällt. Nach einigem Stehen krystallisiert das zunächst ölig ausfallende Produkt und wird darauf in 30 ccm abs. Alkohol gelöst. Man setzt 2,4 gr frisch dargestelltes Amylnitrit zu, wobei sich die Lösung tief rotbraun färbt und versetzt dann mit Äther, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt. Nachdem dieser durch Anreiben zur Krystallisation gebracht worden ist, wird er abfiltriert und getrocknet.

Hellrotbraune, glänzende Blättchen, zersetzen sich unter Verpuffung bei 120°.

β-Nitro-γ-dimethylamino-phenyl-pyridin.

5 gr β-Nitro-pyridyl-pyridinium-chlorid werden mit 15 gr Dimethylanilin im Ölbad 3—4 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die Lösung wird dabei langsam dunkel und es scheiden sich Schmieren ab. Anschließend bläst man das überschüssige Dimethylanilin und das Pyridin mit Wasserdampf ab, gegen Schluß der Destillation wird etwas Natriumcarbonat zugegeben. Die Destillation ist beendet, sobald ein angenehmer, schwach blumenartiger Geruch wahrzunehmen ist. Man äthert darauf aus. Die ätherische Lösung wird nach dem Trocknen mit 5—10 ccm verdünnter Salpetersäure unterschichtet. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Nitrat des Nitro-dimethylamino-phenyl-pyridins ab. Es wird durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

Derbe gelbe Nadeln, Smp. 158°. Ausbeute 0,2 gr. Löslich in Wasser und Alkohol.

4,403 mg Subst. 8,095 mg $CO_2$ 1,690 mg $H_2O$
3,632 mg Subst. 0,596 ccm $N_2$ (738,5 mm, 23°)
$C_{13}H_{13}O_2N_3 \cdot HNO$ Ber. C 50,98 H 4,58 N 18,30
Gef. C 50,14 H 4,29 N 18,39

Durch Kochen des Nitrats mit Ammoniumcarbonatlösung erhält man die freie Base. Etwas dunklere gelbe Nadeln, Smp. 121°. Löslich in Äther, Alkohol, wenig in Wasser und Ligroin. Pikrat breite gelbe Nadeln, Smp. 201—202°.

Eine bessere Ausbeute an Dimethylamino-phenyl-nitro-pyridin erzielte ich auf folgende Weise.

3 gr salzsaures 4-Chlor-3-nitro-pyridin werden langsam in 15 gr siedendes Dimethylanilin eingetragen. Man hält kurze

Zeit im Sieden; dabei tritt allmählich Dunkelfärbung ein. Sobald sich jedoch Schmieren abzuscheiden beginnen, nach etwa 3 Minuten, wird die Lösung sofort in Wasser gegossen. Man bläst nun das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf ab und verarbeitet dann weiter wie vorher beschrieben. Ausbeute 2 gr.

### Reduktion mit Zinnchlorür.

1 gr Nitro-dimethylamino-phenyl-pyridin wird in 5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 3,5 gr Zinnchlorür in 5 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein hellrotgefärbtes Zinndoppelsalz ab. Dieses wird abfiltriert und in Wasser gelöst. Man macht nun alkalisch, wobei sich die Lösung tief violett färbt und äthert mehrfach aus. Nach Trocknen und Verjagen des Äthers hinterbleibt eine rotbraune schmierige Masse, welche mehrfach mit niedrigsiedendem Ligroin ausgezogen wird. Aus diesen Auszügen krystallisiert das Amin in hellgelben, derben Prismen. Smp. 90—91°. Ausbeute 0,2 gr. Der Stoff ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, heißem Ligroin, wenig Äther und Wasser. Die Prüfung auf Halogen nach Beilstein ergab, daß das Reduktionsprodukt halogenhaltig ist; ein Chloratom ist, wahrscheinlich in Parastellung zu der bei der Reduktion entstandenen Aminogruppe, eingetreten.

Pikrat gelbbraune Blättchen, Smp. 117—118°.

Stickstoffbestimmung des Pikrats:

3,391 mg Subst. 0,518 ccm $N_2$ (765 mm, 23°)
$C_{25}H_{20}O_{14}N_9Cl$ Ber. N 17,87 Gef. N 17,76

### Reduktion mit Natriumsulfid.

0,5 gr Dimethylamino-phenyl-nitro-pyridin werden mit einer Lösung von 5 gr Natriumsulfid in 30 ccm Wasser 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der Nitrokörper verschwindet dabei allmählich und das Amin beginnt sich in gelbbraunen schmierigen Klumpen abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird dasselbe abfiltriert und aus niedrigsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Man erhält feine gelbe Nadeln, Smp. 112—113°.

Pikrat gelbbraune Nadeln, Smp. 176—178°.

3,642 mg Subst. 0,615 ccm $N_2$ (761 mm, 22°)
$C_{13}H_{15}N_3$ Ber. N 19,72 Gef. N 19,56

Die Diazolösungen dieser beiden Amine zersetzen sich beim Erwärmen über 5°, bei Kupplung mit β-Naphthol ergeben sie hellrote Farbstoffe.

### Nitrierung des Dimethylaminophenyl-nitro-pyridins in halbkonzentrierter Salpetersäure.

2 gr Dimethylaminophenyl-nitro-pyridin werden in 50 ccm halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst, auf dem Wasserbad erhitzt und mit reichlich viel Natriumnitrit portionsweise versetzt. Nach einer Sunde kühlt man ab und stumpft die Säure etwas mit Ammoniumcarbonatlösung ab. Dabei fällt das Nitrat des Nitrierungsprodukts in hellgelben feinen Nadeln aus. Ausbeute 2 gr. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Wasser 181° (Zers.). Durch einstündiges Kochen mit Ammoniumcarbonatlösung erhält man daraus die freie Base in rötlichgelben Nadeln, Smp. 146°. Gelbes Pikrat, Smp. 175—176°.

4,976 mg Subst. 9,440 mg $CO_2$ 1,690 mg $H_2O$
3,162 mg Subst. 0,572 ccm $N_2$ (761 mm, 21°)
$C_{13}H_{11}N_5O_6$ Ber. C 46,85 H 3,30 N 21,02 (Trinitroderivat)
Gef. C 51,74 H 3,80 N 21,03

### Reduktion der Nitroverbindung.

1 gr der Nitroverbindung wird in 5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 7 gr Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 15 Minuten macht man alkalisch und äthert aus. Der Rückstand der Ätherlösung wird aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Grauweiße Nadeln, Smp. 165—168°, die sich nach kurzer Zeit dunkel färben. Bei der Diazotierung zeigt dieses Amin dasselbe Verhalten wie die bereits beschriebenen o-Aminodimethylanilinderivate.

### Nitrierung des Dimethylaminophenyl-nitro-pyridins mit roter rauchender Salpetersäure.

2 gr Dimethylaminophenyl-nitro-pyridin werden mit 20 ccm roter rauchender Salpetersäure übergossen. Dabei tritt eine leichte Stickstoffoxydentwicklung ein und die Farbe der Lösung wird dunkel rotbraun. Wenn die erste Reaktion nachgelassen hat, erwärmt man noch eine Stunde auf dem Wasserbad, bis die Farbe der Lösung wieder hellgelb geworden ist. Dann wird abgekühlt, mit Wasser verdünnt und die Säure mit Ammoniumcarbonat abgestumpft. Dabei fällt das Nitrat des Nitrierungsprodukts aus. Hellgelbe Nadeln, Smp. nach Umkrystallisieren aus Wasser 196—198° (Zers.). Die freie Base erhält man daraus wieder durch Kochen mit Ammoniumcarbonatlösung. Dunkel-

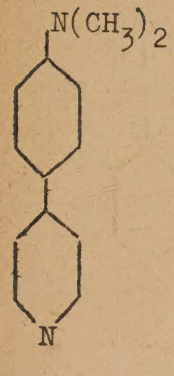
gelbe Nadeln, Smp. 161° (nach Umkrystallisieren aus Alkohol). Löslich in Alkohol, Aceton, wenig in Ligroin. Gelbes, pulvriges Pikrat, Smp. 156°.

4,517 mg Subst. 7,110 mg $CO_2$ 1,210 mg $H_2O$
4,892 mg Subst. 0,915 ccm $N_2$ (762,5 mm, 22°)

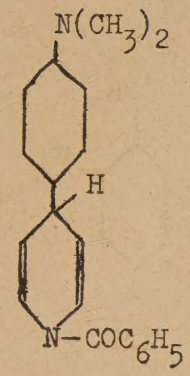
Für Trinitro-monomethylaminophenyl-pyridin:
$C_{12}H_9O_6N_5$ Ber. C 45,14 H 2,82 N 21,95
Gef. C 42,93 H 3,00 N 21,71

Die Reduktion wurde mit Zinnchlorür, wie beim vorigen Stoff beschrieben, durchgeführt. Es entstand ein hellrotes Öl, dessen salzsaure Lösung tief rot gefärbt war. Bei der Diazotierung entstand nach Zugabe von wenig Natriumnitrit ein brauner Niederschlag; das Filtrat hiervon war rotbraun gefärbt, entwickelte beim Kochen keinen Stickstoff und kuppelte in alkalischer Lösung mit β-Naphthol zu einem rotvioletten Farbstoff. Der braune Niederschlag löste sich in konzentrierter Salzsäure mit dunkelroter Farbe. Diese Lösung kuppelte nicht mit Naphthol, und bei Zugabe von weiterem Natriumnitrit wurde sie hellgelb. Eine Diazotierung war auch jetzt nicht eingetreten, denn auch diese hellgelbe Lösung zeigte keine Kupplungsfähigkeit.

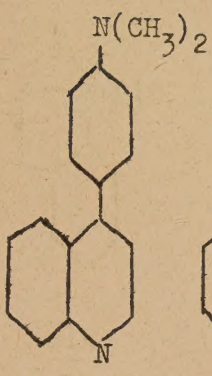
Mit den Ruppelt'schen Trinitromono- bzw. dimethylaminophenyl-pyridinen zeigten die von mir hergestellten Nitrierungsprodukte des Dimethylaminophenyl-nitro-pyridins eine deutliche Schmelzpunktsdepression, desgleichen die betreffenden Pikrate.



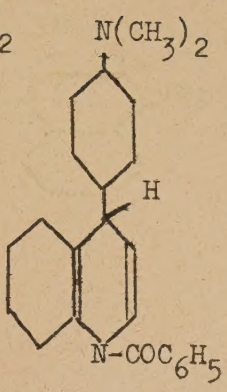

I



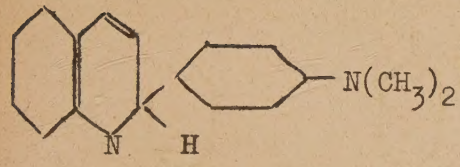

II



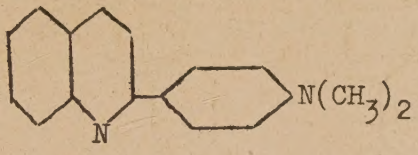

III



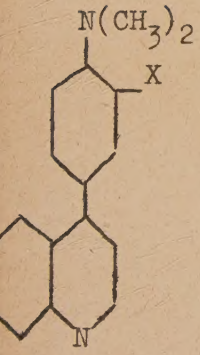

IV



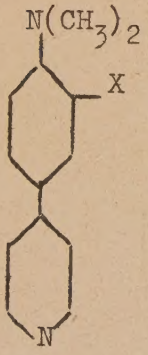

V



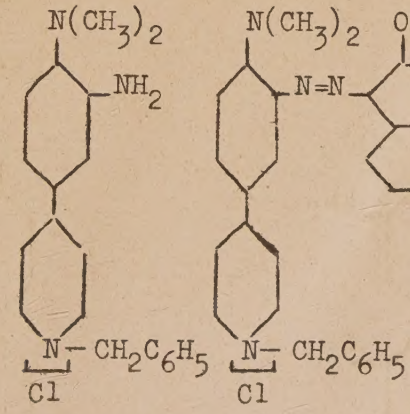

VI



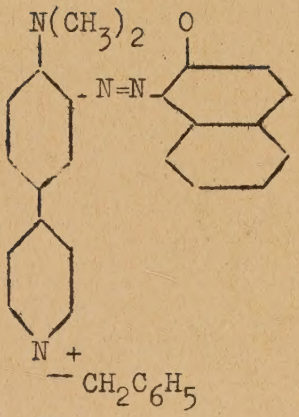

VII



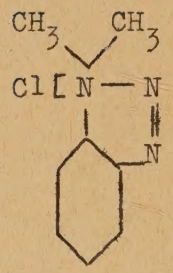

VIII



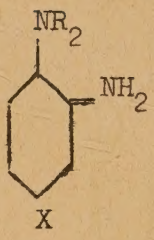

IX X



XI

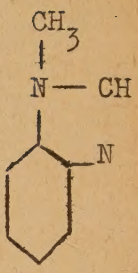


XII

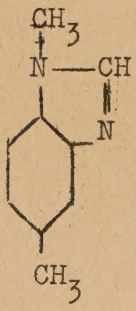


X

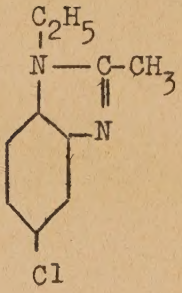
XIII



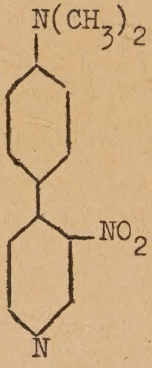
XIV



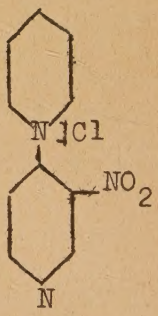
XV



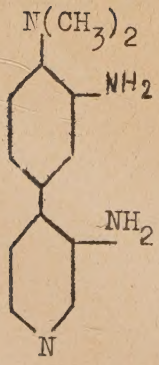
XVI



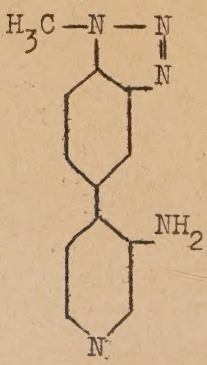
XVII



XVIII



XIX



XX

# Lebenslauf.

Ich wurde am 18. August 1912 als Sohn des Kaufmanns Kurt Seemann in Breslau geboren. Ostern 1918 trat ich in die Vorschule, Ostern 1921 in die Sexta der damaligen Ev. Realschule I zu Breslau ein, an welcher ich Ostern 1930 die Reifeprüfung ablegte. Darauf begann ich an der Universität Breslau das Studium der Naturwissenschaften, änderte jedoch später mein Studienziel und legte Januar 1935 das erste, Februar 1936 das zweite chemische Verbandsexamen ab. Anschließend widmete ich mich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Koenigs der Anfertigung der vorliegenden Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Biltz, Meyer, Arndt, Koenigs, Slotta, Schäfer und Spangenberg.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen Dank aus, besonders jedoch Herrn Professor Dr. Koenigs, der mich bei der Anfertigung meiner Dissertation stets mit Rat und Tat unterstützt hat.

Karl Heinz Seemann.